UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U.
N° d'ordre : 138

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(Mention : *Sciences*)

PAR

Hans CHRISTENSEN
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

I^re^ THÈSE : Étude sur la chloruration des métaux.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Avril 1943 devant la Commission d'examen :

MM. R. ROMANN, *Président* ;
R. HOCART, *Examinateur* ;
A. CHRETIEN, *Examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U.
N° d'ordre : 138

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(Mention : *Sciences*)

PAR

Hans CHRISTENSEN
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

Ire THÈSE : Étude sur la chloruration des métaux.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Avril 1943 devant la Commission d'examen :

MM. R. ROMANN, *Président* ;
R. HOCART, *Examinateur* ;
A. CHRETIEN, *Examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont - Ferrand

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen :

A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire :

E. BATAILLON.

Professeurs honoraires :

E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL; C. HOUARD, E. de MARGERIE, G. RIBAUD, R. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER	Physique générale.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE	Biologie générale.
R. ROMANN	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN	Chimie organique.
H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL	Physique générale.
G. HUGEL	Chimie du pétrole.
R. HOCART	Minéralogie.
A. ROUSSEL	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE	Botanique.
H. FORESTIER	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE	Physique du Globe.
Ch. SADRON	Physique générale.
Ph. L'HERITIER	Zoologie.
J. YVON	Physique mathématique.
L. CAGNIARD	Physique du Globe.
A. HEE	Botanique.
E. WOLFF	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY	Mathématiques générales.
A. LICHNEROWICZ	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

À MON MAITRE :

MONSIEUR ANDRE CHRETIEN

Professeur de chimie minérale
à la Faculté des Sciences de Strasbourg

Chargé de cours à la Faculté des Sciences
de Paris

A MES PARENTS

A MON FRERE PAUL

A MON AMI HENRI DE SAINT-CHAMANT

INTRODUCTION

On est surpris, quand on se reporte à la documentation, de constater combien les phénomènes les plus simples de la chimie minérale sont mal connus. Les Traités de Chimie les plus sérieux manquent souvent de toute indication sur les conditions dans lesquelles se font ces phénomènes, sur leurs possibilités, et plus encore sur leur évolution et sur leur mécanisme.

Il en est ainsi tout spécialement de la chloruration directe des métaux. On ne rencontre guère autre chose que des expressions très laconiques comme celle-ci : « tel métal est attaqué par le chlore au rouge ». Souvent l'indication est plus vague encore, et on ne sait rien de plus que ceci : « l'attaque se fait à chaud ».

Ce travail a eu pour but d'apporter quelques précisions au sujet de la chloruration directe des métaux (nous en avons examiné quatorze). Il est effectué avec une technique des plus simples qui s'est cependant révélée intéressante, originale, nous semble-t-il. La même technique pourrait être appliquée à des études analogues, comportant l'action d'un gaz sur un solide ou, un liquide.

Sans doute, pourra-t-on exiger davantage de la méthode et aussi la perfectionner. La pauvreté des moyens dont nous disposions ne nous l'a pas permis.

Cette étude comprend en plus des généralités exposant la méthode de travail, indiquant la représentation graphique, et détaillant la préparation des échantillons des métaux mis en œuvre, quatre chapitres qui correspondent à la manière dont se répartissent ces métaux d'après les modalités de la chloruration.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de Strasbourg en repliement à Clermont-Ferrand, sous la direction de M. André Chrétien, professeur.

Je voudrais exprimer ici à celui que nous appelons affectueusement notre *patron*, toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant comme collaborateur et pour cette ambiance de travail enthousiaste et de familiale simplicité qu'il a su créer dans son laboratoire. Grâce à lui ces années, par ailleurs si difficiles, compteront parmi mes meilleurs souvenirs.

J'ai apporté pendant quelques temps mon concours à M. Romann, professeur, pour le montage et l'exécution des travaux pratiques de Chimie Physique. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt et la sympathie qu'il m'a toujours témoignés.

J'ai bénéficié de subsides réguliers de la part de l'Université de Strasbourg. Je prie Monsieur le Doyen Danjon, qui m'a toujours favorablement accueilli, d'accepter l'hommage de mes remerciements.

La bibliographie est rassemblée page 45.

GÉNÉRALITÉS

Méthode de travail.

Nous opérons en vase clos. La pression initiale du chlore est, suivant les expériences, de 150 à 700 mm Hg.

Le métal (0,5 à 2 g.) sous forme compacte (tronçons de fils de longueur 1 cm. et 0,5 à 1 mm. de diamètre — tôle de 0,1 à 0,5 mm. d'épaisseur — globule préalablement fondu), est chauffé dans le chlore depuis la température ordinaire jusqu'à 500° à 700°, par un four électrique à enroulement.

On suit la variation de la pression par un manomètre à mercure et celle de la température avec le temps.

La température est repérée au voisinage immédiat du métal par un couple B-T-E et C-T-E des Aciéries d'Imphy. Ce couple est étalonné à l'aide de 6 points fixes : ébullition de l'eau, fusion du bismuth (271°), du cadmium (321°), du plomb (327°), du zinc (419°) et du chlorure de plomb (500°). Il est relié à un galvanomètre. Une déviation de 1 mm. sur l'échelle correspond à une variation de température d'environ 1°. L'erreur est de $\pm$ 3° à 420°.

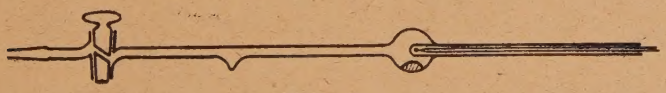


Fig. 1.

Le tube laboratoire (fig. 1) porte une petite boule (C), qui contient le métal ; le couple est logé dans cette boule. Il est adapté par un rodage sur le tube manométrique (M) qui est soudé à l'appareil producteur de chlore pur. Une dérivation permet l'évacuation des gaz de l'appareil laboratoire (fig. 2) à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure. Celle-ci est pro-

tégée par un piège à air liquide (E). Une nouvelle dérivation sert éventuellement à envoyer de l'oxygène dans l'appareil pour le mélanger au chlore.

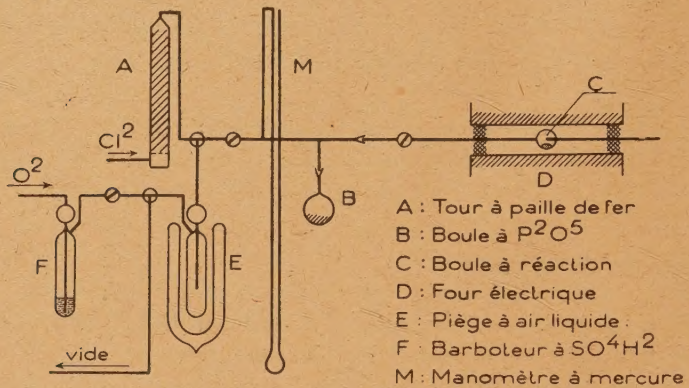


Fig. 2.

Le mercure du manomètre est protégé par une couche d'épaisseur 5 cm. d'acide sulfurique.

Représentations graphiques.

La courbe pression-temps est portée sur le même diagramme que la courbe température-temps. Pour ne pas trop charger les figures, nous avons souvent supprimé la courbe température-temps, en portant sur la courbe pression-temps la température des points remarquables. La courbe des pressions fait toujours apparaître par une cassure nette le début de la chloruration, d'où la température correspondante. Au préalable, elle est très sensiblement rectiligne, du fait de la dilatation pure et simple du gaz. Elle manifeste d'autres points singuliers qui traduisent une modification du régime de la chloruration.

Cette courbe permet ainsi d'analyser les phénomènes. Son allure générale change d'un métal à un autre quand la chloruration met en jeu des phénomènes différents.

Préparation des corps.

Chlore. — On part d'un produit électrolytique liquéfié fourni par la Société d'Electrochimie. Il titre 99,95 de chlore. L'appareil de purification a été décrit tout dernièrement dans la thèse de E. Lous (1) faite dans le même laboratoire ; on procède

par liquéfaction et vaporisation fractionnée. L'appareil est tout en pyrex. Toutes les précautions sont prises pour éviter la présence de toute trace d'oxygène et d'humidité.

Les barboteurs contiennent de l'acide pyrophosphorique (acide orthophosphorique additionné d'anhydride). Les robinets et les rodages sont lubrifiés par de la vaseline « chlorée ».

Métaux. — Nous utilisons un procédé fort efficace pour mettre à nu aussi parfaitement que possible le métal déjà pur, quand il est fusible au-dessous de 650° et non volatil. C'est le cas pour le bismuth, le thallium, le plomb, l'aluminium.

Le tube laboratoire porte un appendice (fig. 3), dans lequel on place le métal. Après que le tube a été vidé d'air, et dégazé sous vide à 600°, le métal (bismuth, thallium ou plomb), est fondu et porté à 600°. La pellicule d'oxyde superficielle colle au verre et le métal lâche des gaz. Après une dizaine de minutes, on fait passer le métal fondu par retournement dans la boule à réaction. Il coule sous son poids. Le métal est parfaitement brillant.

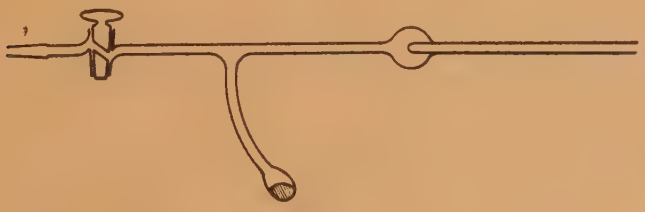


Fig. 3.

Pour l'aluminium, en raison de la proximité de sa température de fusion avec le point de ramollissement du pyrex utilisé et du fait que le métal fondu ne coule pas, le mode opératoire doit être modifié. L'appendice est fixé sur la boule à réaction. Après fusion et dégazage sous vide, l'appendice est chauffé davantage au chalumeau à main, de manière à l'aplatir progressivement en se rapprochant de la boule. Le globule d'aluminium est ainsi expulsé de proche en proche et laisse toute trace d'impureté emprisonnée dans le tube aplati. L'aluminium est remarquablement brillant.

Dans les deux cas, l'appendice est enlevé au chalumeau après l'opération.

Les métaux volatils (cadmium et zinc), sont soumis à une distillation fractionnée sous vide dans un appendice, avant que d'être coulés dans la boule à réaction. Le métal très pur, cristallise alors sous une forme des plus remarquables : la surface du globule montre un petit nombre de faces planes très bien développées.

Remarque. — La vaseline utilisée pour lubrifier robinets et rodages en présence de chlore est traitée par le chlore à 120°, pendant 10 à 20 heures. Le gaz chlorhydrique formé est éliminé périodiquement (toutes les 4 heures) par une trompe à vapeur de mercure.

La vaseline s'épaissit de plus en plus et brunit, jusqu'à durcir si la chloruration est trop prolongée. Il faut s'arrêter à une consistance adaptée à la température de la salle. Le produit obtenu est donc incomplètement chloruré. Il donne, au cours des expériences, une réaction lente avec le chlore qui n'entraîne pas de perturbation en général.

Il est inutile d'utiliser un mélange de vaseline et de paraffine en vue d'augmenter la consistance comme on le fait habituellement, arrivant au même résultat avec la vaseline seule.

CHAPITRE Ier

Le métal est attaqué à la température de fusion du chlorure ou d'un mélange de chlorures.

PREMIÈRE PARTIE

PLOMB

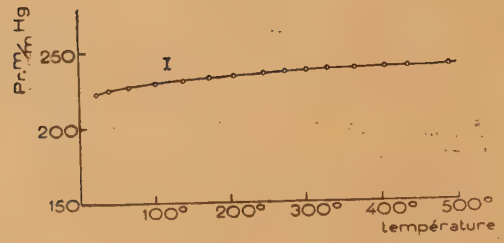
Chlore pur.

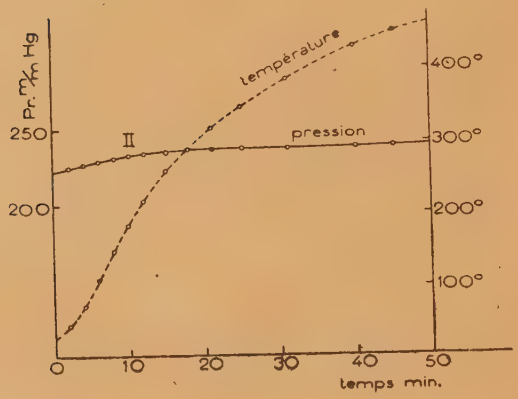
Le gaz est initialement à la pression de 200 mm Hg (température 20°).

Avec l'appareil utilisé, en l'absence de métal, la pression varie avec la température suivant la courbe I (fig. 4) et avec le temps suivant la courbe II. La première est sensiblement rectiligne et la seconde légèrement courbe ; la courbure de cette dernière s'accentue d'autant plus que l'élévation de température s'écarte davantage de la proportionnalité avec le temps.

La variation de la pression du chlore en présence de plomb est représentée par la courbe III qui est formée de deux parties. La première partie (AB) correspond pratiquement à l'augmentation de pression résultant de la dilatation thermique. La seconde partie (BC) traduit une diminution de la pression par suite de la fixation du chlore sur le plomb. La cassure en B de la courbe marque le début de la véritable chloruration.

La courbe en trait interrompu donne l'évolution de la température avec le temps. Le point remarquable B de la courbe des pressions correspond au point D de la courbe des températures. L'ordonnée DE du point B donne la température à laquelle la chloruration se déclenche. Si l'expérience est


Pr. m/m Hg
250
200
150
I
100°
200°
300°
400°
500°
température


Pr. m/m Hg
250
200
température
pression
II
400°
300°
200°
100°
0
10
20
30
40
50
temps min.

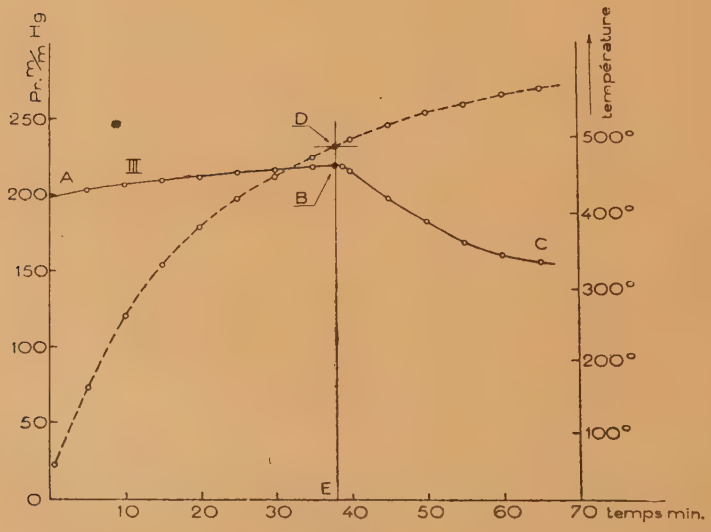

Pr. m/m Hg
250
200
150
100
50
0
A
III
D
B
C
E
température
500°
400°
300°
200°
100°
10
20
30
40
50
60
70 temps min.

Fig. 4.

répétée avec un nouvel échantllion de plomb, la courbe des pressions conserve la même allure. La température correspondant à la cassure reste sensiblement fixe, que l'on modifie ou non la durée de l'échauffement. Ainsi, quatre essais différents ont donné 496°, 496°, 491° et 486°. Les derniers sont moins satisfaisants que les autres parce que effectués un mois après, avec un montage « fatigué » par une longue suite d'expériences variées.

La courbe de variation de la pression en présence de plomb (ABC, fig. 4) a approximativement la même pente avant le point B que la courbe de variation de la pression en l'absence de plomb. Le métal ne fixe donc pas de chlore pratiquement, pendant la durée de contact utilisée, au-dessous de 496°, l'attaque se déclenche à ce moment. Cette température coïncide avec le point de fusion du chlorure Cl^2Pb, pour lequel les nombres considérés comme les plus probables, sont 498° et 501° (Lorenz et Fox) (2), (Korreng) (3).

Cependant, la fusion du plomb (327°4) (Guertler et Pirani) (4), ne passe pas inaperçue. La courbe de variation de la pression en fonction de la température (fig. 5), montre une légère cassure qui lui correspond. On voit que la pression augmente légèrement plus vite au-dessus de cette température.

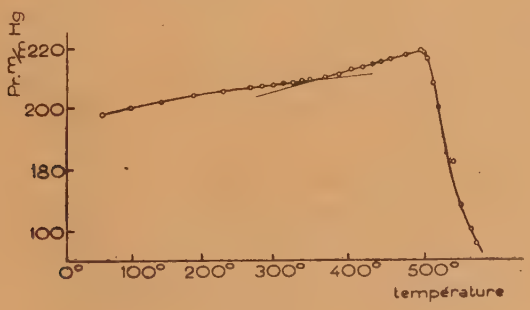


Fig. 5.

Les faits observés permettent l'interprétation suivante : au contact du chlore, le plomb compact se recouvre aussitôt d'une couche superficielle de chlorure Cl^2Pb, qui l'isole du gaz, et arrête pratiquement l'attaque ; à la fusion du métal, la couche protectrice s'affermit en raison d'une plus grande réactivité du plomb, puis tout se passe comme si le plomb fondu était moins attaqué que le plomb solide. A la fusion du chlo-

rure, la protection devient brusquement inefficace et l'attaque se fait rapidement.

Le plomb liquide est séparé du chlore par une couche de chlorure liquide qui modère la réaction.

Remarques. — 1° La fusion du plomb n'est pas mise en évidence par la courbe pression-temps. Cela tient à la petitesse du phénomène qui en résulte et à la courbure nette de cette ligne, alors que la courbe pression-température est pratiquement une droite.

2° La température de fusion du chlorure Cl^2Pb est atteinte en 40 minutes environ pour une intensité du courant de chauffe de 1,7 ampère et la durée totale des observations est de 60 à 80 minutes. Une expérience a été prolongée pendant 15 heures ; à ce moment, la pression s'est abaissée à 5 mm Hg au lieu de 170 mm Hg au début.

Chlore humide.

Le gaz traverse par un simple tube plongeur une couche de 2 centimètres d'eau à 20° avant d'arriver dans l'appareil. Il est loin d'être saturé de vapeur d'eau en raison de l'acide sulfurique recouvrant le mercure dans le manomètre. En effet, si l'appareil, préalablement vidé d'air, est rempli de vapeur d'eau sous une pression de 15 mm Hg, il se vide pratiquement à nouveau après une quinzaine de minutes. La courbe pression-temps est formée, comme pour le chlore sec, de deux parties

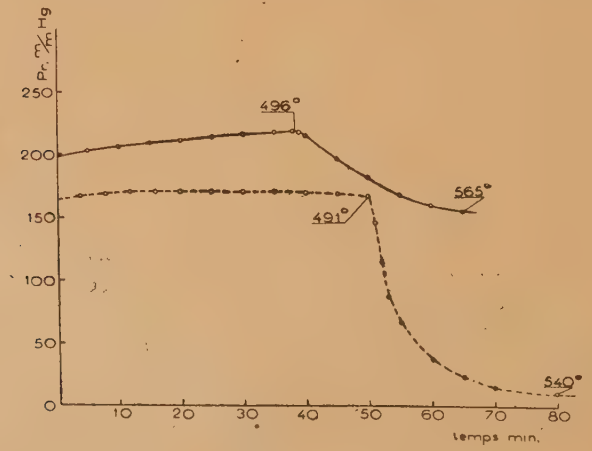


Fig. 6.

(fig. 6) qui sont raccordées par une cassure. Cette cassure correspond encore à la fusion du chlorure Cl^2Pb : deux expériences donnent respectivement 496° et 491°. Mais l'allure de la courbe est nettement modifiée. La première partie montre, tout d'abord, une légère augmentation de la pression, puis à partir de 250° environ, une très légère diminution. La seconde partie traduit une baisse brutale de la pression.

Pour une pression initiale comparable, la chute de pression est à la température de fusion du chlorure Cl^2Pb, de 4 mm Hg par minute avec le chlore sec et de 30 mm Hg avec le chlore humide.

La chloruration du plomb est donc fortement accélérée en présence d'une très petite quantité d'humidité.

Remarque. — L'attaque du plomb par le chlore malgré la couche de chlorure liquide interposée entre eux peut s'expliquer par une solubilité du chlore dans le chlorure liquide ou par une solubilité du plomb dans le même corps, sinon par l'une et l'autre. Les deux phénomènes sont considérés comme probables, mais pas intenses. D'une part, le chlorure Cl^2Pb est légèrement jaune ou incolore suivant qu'il est fondu en présence de chlore ou d'azote ; de plus, la tension de vapeur du liquide Cl^2Pb est plus faible dans une atmosphère de chlore que dans une atmosphère d'azote (Tarasenkow et Skulkova) ([5]). D'autre part, si les auteurs s'accordent pour admettre la solubilité du plomb dans son bichlorure liquide, ils diffèrent sur l'état du métal « dissous ». L'existence d'un sous-chlorure est très discutée. (Eitel et Lange) ([6]), (von Wartenberg) ([7]).

La grande influence de l'humidité sur la rapidité de la chloruration nous paraît compatible avec la présence de plomb dans le chlorure. L'observation du point de fusion inchangé pour le chlorure Cl^2Pb exclurait l'intervention d'un sous-chlorure, si la « solubilité » du plomb était suffisante pour être décelable.

Chlore additionné d'oxygène.

L'appareil laboratoire étant vidé d'air, on y introduit successivement de l'oxygène pur et du chlore sous des pressions partielles connues.

Des expériences ont été faites pour un rapport p_{O^2}/p_{Cl^2} de 0,06 (I), 0,25 (II) et 0,5 (III).

La courbe des pressions a la même allure que précédemment et l'attaque se déclenche encore sensiblement à la même température.

Mais la pente de la courbe d'attaque qui est négative est toujours nettement plus grande que pour le chlore pur. La présence d'oxygène ralentit l'attaque par le chlore et cela d'autant plus que le mélange est plus riche en oxygène. Ainsi, la chute de pression au moment où l'attaque est régularisée est respectivement de 2,1, 1,6, 1,1 mm Hg par minute pour les expériences I, II et III qui ne diffèrent que par une teneur croissante en oxygène. Elle était de 2,7 mm Hg en l'absence d'oxygène, pour une pression initiale comparable. D'après Spring (8), l'oxygène donne un oxychlorure en présence de chlorure au-dessus de 400°.

D'autre part, Pelabon et Laude (9), indiquent l'existence d'un eutectique entre le chlorure Cl^2Pb et l'oxyde OPb fondant à 402°, pour 30 mol. g. p. 100 d'oxyde. La température de fusion du chlorure Cl^2Pb est donc fortement abaissée en présence d'oxyde.

Puisque, d'après nos expériences, la véritable chloruration se déclenche à la même température, qui est celle de fusion du chlorure Cl^2Pb avec ou sans oxygène, la formation d'oxyde ou d'oxychlorure ne se manifeste pas.

Il nous semble bien que l'oxygène n'a pas d'action chimique dans les conditions réalisées.

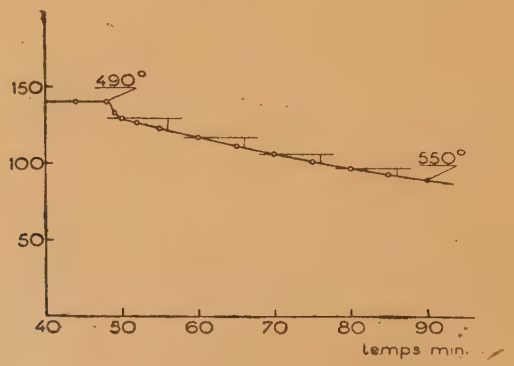


Fig. 7.

Deux faits se dégagent de nos mesures qui font apparaître une toute autre action :

1° Il y a un rapport sensiblement constant entre la pente de la courbe d'attaque à son début et la pression partielle du chlore. Ce rapport est le même avec ou sans oxygène (I).

2° Le rapport de la pente à la pression partielle du chlore reste fixe tout le long de la courbe, alors que chacun de ses termes diminue (la pente étant considérée en valeur absolue) (II) (fig. 7).

Le tableau suivant rassemble les données de quelques expériences (les pressions sont comptées en mm Hg).

I. p_{O^2} variable

	p_{O_2}	p_{Cl^2}	$-\operatorname{tg}\alpha$	$\frac{-\operatorname{tg}\alpha}{p_{Cl^2}}$
1	0	159	0,54	0,0034
2	0	183	0,63	0,0034
3	0	215	0,73	0,0034
4	9	143	0,40	0,0028
5	10	159	0,46	0,0029
6	29	89	0,30	0,0034
7	48	81	0,23	0,0028

II. Temps variable — $p_{O_2} = 48$.

Temps	p_{Cl^2}	$-\operatorname{tg}\alpha$	$\frac{-\operatorname{tg}\alpha}{p_{Cl^2}}$
0 minute	81	0,24	0,0030
10 —	69	0,22	0,0032
20 —	57	0,18	0,0032
30 —	48	0,15	0,0031

Nous avons admis que la pression partielle du chlore (tableaux I et II), est à chaque instant la différence entre la pression lue

au manomètre et la pression partielle de l'oxygène au début de l'attaque. Si l'oxygène intervenait, il n'en serait pas ainsi et utilisant un terme p_{Cl^2} erroné, le rapport $-\operatorname{tg}\alpha / p_{Cl^2}$ ne pourrait être constant.

Le rapport $-\operatorname{tg}\alpha / P_{Cl^2}$ (P pression totale $= p_{O_2} + p_{Cl^2}$), varie contrairement au rapport $-\operatorname{tg}\alpha / p_{Cl^2}$ d'une chloruration à une autre. Il diminue de 0,0034 à 0,0018 quand dans le mélange mis en œuvre la pression partielle de l'oxygène passe de 0 à 48 mm Hg; pour ces expériences (nº 3 à 7), P est compris entre 215 et 129 mm Hg.

Tous ces faits s'accordent en faveur de la conclusion suivante : pour les conditions expérimentales considérées, la chute de pression résultant de la chloruration est toujours proportionnelle à la pression du chlore, et cela pendant toute la durée de la chloruration ; la présence de l'oxygène ne modifie pas le phénomène.

L'oxygène se comporte donc comme un gaz inerte dont le seul rôle est de diluer le chlore.

Remarque. — Certaines expériences donnent, au moment où la température de fusion du chlorure de plomb est atteinte, une chute plus rapide de la pression. Le phénomène, généralement petit, est de courte durée : 2 minutes seulement. La chloruration continue ensuite régulièrement et se prolonge pendant 30 à 45 minutes. La courbe présente ainsi une cassure supplémentaire manifestant comme une perturbation au moment où l'attaque se déclenche.

La courbe de chloruration directe du plomb s'aplatit à mesure que le chlore est fixé. La diminution de la pression est de plus en plus lente. Souvent, ne cherchant à déterminer que la température de début d'attaque, nous avons arrêté l'expérience généralement après 1 heure. A ce moment, avec le chlore pur, la pression n'avait guère baissé que de 1/3.

Certaines expériences ont été poursuivies. On observe alors que l'absorption du chlore mis en œuvre est complète. Dans les conditions fixées, l'expérience s'étend ainsi pendant 10 à 15 heures avec le chlore pur, et 2 à 3 heures avec le chlore humide.

La formation du chlorure Cl^2Pb se fait donc par une réaction totale :

$$Cl^2 + Pb \longrightarrow Cl^2Pb$$

Nous avons constaté que les mélanges de chlore et d'oxygène sont complètement fixés par le plomb, comme le chlorure pur. Il semble bien, d'après les faits observés (constance du rapport $-\operatorname{tg}\alpha / p_{Cl^2}$) que, en pratique, le plomb fixe sélectivement le chlore tant que la température reste inférieure à 570°. Dans ce cas, en effet, le rapport $-\operatorname{tg}\alpha / p_{Cl^2}$ n'est plus constant le long de la courbe et diminue à mesure que la pression baisse. Il en est ainsi très nettement quand la pression partielle de l'oxygène est deux fois plus grande que celle du chlore.

Après les expériences utilisant un mélange de chlore et d'oxygène poussées jusqu'à une température suffisante, le verre du tube laboratoire est dépoli et montre une opalescence d'autant plus accentuée que la température a été élevée davantage. Il y a là une nouvelle preuve de l'action de l'oxygène : le verre est attaqué par l'oxyde, ou l'oxychlorure de plomb formé.

Le verre reste inaltéré si la température a été maintenue au-dessous de 570°.

Si l'on utilise comme variable log P au lieu de P, la courbe de chloruration devient pratiquement linéaire. Pour certaines expériences, les mesures ont été prolongées jusqu'à 2 heures après le début de l'attaque, les derniers points s'alignent encore avec les premiers.

D'autre part, la droite présente une forte cassure lorsque l'expérience est poursuivie jusqu'à l'absorption complète du mélange chlore et oxygène.

Cette cassure correspond à un rapport variable des concentrations. Le diagramme (fig. 8), rassemble la courbe d'absorption

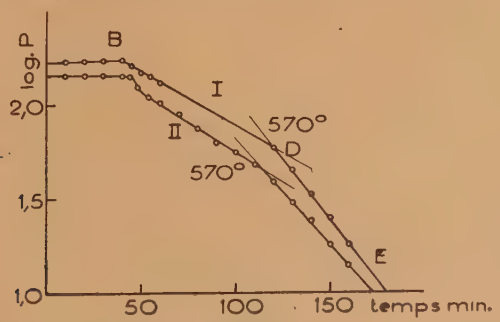


Fig. 8.

pour deux expériences relatives à des pressions initiales respectives $P = p_{Cl^2} + p_{O^2}$:

$$P_I = 159 + 10 \text{ mm Hg}$$
$$P_{II} = 114 + 20 \text{ mm Hg}$$

La cassure se produit pour une pression résiduelle du chlore de 49 mm Hg pour la première, et 15 mm Hg pour la seconde. Le rapport des pressions partielles p_{Cl^2}/p_{O^2} a alors les valeurs respectives 4,9 et 0,52. Par contre, cette cassure apparaît à une température fixe : 570°. La courbe des pressions après le début de l'attaque (point B), est donc formée de deux parties. La première (BD), correspond à une fixation de chlore seule, la seconde correspond à la fixation simultanée de chlore et d'oxygène.

Remarque. — A la température de fusion du chlorure Cl^2Pb, la pente de la courbe d'absorption est proportionnelle à la pression du chlore :

$$tg\alpha = dp/dt = -kp$$

Ceci est effectivement l'équation d'une réaction du premier ordre. Il semble donc qu'il s'agit d'une réaction dite pseudo-monomoléculaire, à savoir une réaction du deuxième ordre (1 molécule de plomb réagissant avec une molécule de chlore suivant l'équation : $Pb + Cl^2 \longrightarrow Cl^2Pb$) où l'un des corps, ici le plomb, est en excès notable de sorte que sa concentration ne joue pas. La concentration de l'autre corps, ici le chlore, détermine seule la vitesse de la réaction.

A vrai dire, cette équation n'est valable en toute rigueur que pour les réactions en milieu homogène et pour les faibles concentrations, alors que nous sommes en présence de trois phases, deux liquides et une gazeuse. Nous ne pouvons donc pas conclure avec certitude.

Chlore et oxygène en présence d'humidité.

Deux expériences partant d'un mélange de chlore et d'oxygène dans le rapport de concentrations de 10 environ ont donné une courbe des pressions analogues aux précédentes avec mise en évidence du début de la chloruration.

Mais la température est légèrement inférieure : 481° au lieu de 496°. De plus, la pression diminue plus vite qu'avec les mélanges de chlore et oxygène secs et moins vite qu'avec le chlore humide (fig. 9).

L'oxygène agit, semble-t-il, plus tôt qu'en l'absence d'humidité ce qui produit un abaissement appréciable de la température de fusion du chlorure Cl^2Pb.

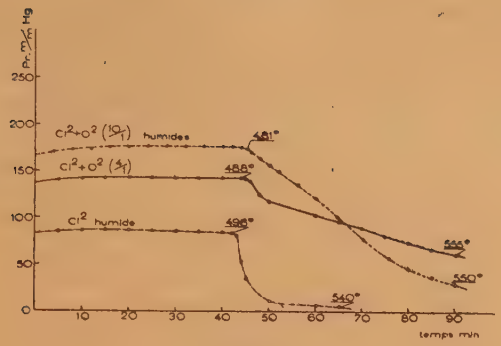


Fig. 9.

ARGENT

La chloruration de ce métal, par le chlore pur se fait d'une manière analogue à celle du plomb : formation d'une couche superficielle de chlorure ClAg, puis véritable attaque à la température de fusion du chlorure normal : 451°.

La courbe des pressions (non représentée), qui ne traduit qu'une très légère variation au-dessous de 451°, montre une cassure à cette température. La première partie a un point anguleux peu accentué au voisinage de 350°, correspondant à une très faible diminution de la pression qui succède à une dilatation. Il s'agit, pensons-nous, d'une diminution de résistance de la pellicule protectrice, par ramollissement. Les nombres indiqués dans la bibliographie pour la température de fusion du chlorure ClAg sont fort discordants, de 450° à 490°. Nous avons fait une détermination directe. Les courbes d'échauffement et les courbes de refroidissement donnent des résultats très voisins : les nombres extrêmes sont 456° et 454°. La température réelle nous paraît très voisine de 455°. Ce nombre coïncide avec celui qui est considéré comme le meilleur par Mellor (A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry. **3**, p. 393, 1928).

Le sous-chlorure $ClAg^2$, dont l'existence a déjà été si discutée, n'intervient pas, si l'on admet qu'un tel corps devrait abaisser notablement la température de fusion du chlorure ClAg. Nous verrons, par plusieurs exemples, qu'un tel phénomène a été observé chaque fois que la formation du chlorure normal a été précédée ou accompagnée par celle d'un chlorure inférieur.

L'argent utilisé est un petit globule décapé à l'acide azotique, puis lavé à l'eau distillée et séché à l'alcool puis à l'éther.

DEUXIÈME PARTIE

CUIVRE

Le métal est du fil commercial de diamètre 0,7 mm. coupé en tronçons de 1 cm.

Chlore pur.

La courbe de variation de la pression a une allure différente suivant le traitement préalable auquel le métal est soumis pour approprier sa surface : immersion pendant 2 à 5 minutes dans de l'acide azotique aqueux 1 : 1, chauffage dans un courant d'hydrogène plus ou moins prolongé à température plus ou moins élevée ou l'un et l'autre de ces traitements. La température de véritable chloruration est modifiée ainsi que la rapidité de la diminution de la pression.

Ainsi, les températures extrêmes repérées pour le commencement de la chloruration sont 235° (métal décapé et « réduit » à 400° pendant 5 minutes) et 320° (métal « réduit » à 500° pendant 5 heures). La partie de la courbe des pressions correspondant à la chloruration met toujours en évidence une chute initiale moins rapide qui s'accentue ensuite.

Ce phénomène ne dure que quelques minutes : 5 à 20 seulement pour une diminution de pression se prolongeant pendant 5 heures au moins. Il se produit avant l'attaque rapide avec un écart de température variable de 50° à 80° (fig. 10).

Les nombres les plus probables admis pour les températures de fusion des chlorures ClCu et Cl^2Cu sont respectivement 434° et 498° (Carnalley) (10). La chloruration se déclenche toujours notablement plus bas que la moins élevée de ces températures.

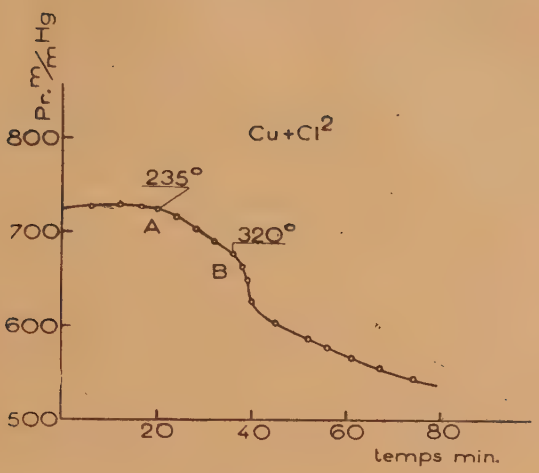


Fig. 10.

Ces faits, fort différents de ceux fournis par le plomb, nous semblent militer en faveur d'une couche protectrice formée de deux chlorures, en proportions variables.

La première attaque rapide (point A) est due, sans doute, à une diminution localisée de la résistance de protection, peut-être par suite de la formation d'un mélange plus fusible. Elle est d'autant plus basse que le cuivre est plus actif. La seconde (point B) paraît résulter de la fusion globale de la couche protectrice. Elle se produit dans un intervalle de température beaucoup plus étroit que pour la première : une vingtaine de degrés seulement.

Remarques. — 1° D'après Sandonnini (11), les deux chlorures ClCu et Cl^2Cu forment par voie sèche un eutectique fondant à 378°, pour 16,5 g. Cl^2Cu p. 100 et la formation d'une combinaison n'est pas probable. Ces conclusions ne nous semblent pas compatibles avec les phénomènes que nous avons observés, d'autant plus qu'après l'expérience le produit de la réaction nous est toujours apparu fondu, alors que la température est restée inférieure à 320°.

2° Lorsque le cuivre a été seulement décapé, la diminution de pression est plus lente que s'il a été préalablement chauffé dans le tube laboratoire parcouru par un courant d'hydrogène. Ce fait peut s'expliquer par une pellicule d'oxyde formé sur le métal propre par l'air avant le contact du chlore.

Chlore et oxygène.

La courbe des pressions montre que l'attaque commence sensiblement à la même température que pour le chlore pur, si l'on néglige la première attaque qui disparaît pratiquement ici.

La diminution de la pression totale est plus rapide qu'en l'absence d'oxygène, contrairement au cas du plomb. Elle est très régulière jusqu'à la fin de l'absorption, aucun point singulier n'apparaît sur la courbe.

Il est donc très probable que l'oxygène et le chlore sont fixés dès le début. Comme le produit est toujours apparu comme fondu après l'expérience, l'oxyde formé est soluble dans le mélange liquide de chlorures.

A notre connaissance, aucune donnée n'existe dans la bibliographie sur les systèmes oxyde de cuivre – chlorure de cuivre.

THALLIUM

Ce métal, dont l'échantillon est obtenu par la méthode de fusion sous vide, donne une courbe de chloruration par le chlore pur très régulière, analogue à celle des métaux précédents.

La diminution de pression commence à 210°.

Le produit obtenu est une masse jaune crême.

Comme pour le cuivre, la chloruration se déclenche bien au-dessous de la température de fusion du chlorure monovalent ClTl, qui est de 427°, (Volmer) ([12]).

Ce fait est un indice certain d'existence d'un autre chlorure au moins.

Ici encore, la couche protectrice est un mélange de chlorures.

Notons seulement que la bibliographie fait intervenir trois autres composés encore mal connus, dont la formule n'est pas établie avec certitude, sauf peut-être pour le chlorure trivalent Cl^3Tl.

La fixation du chlore par le thallium est beaucoup plus rapide que pour le plomb et aussi pour l'argent.

CHAPITRE II

Pour les métaux suivants comme pour les précédents, la chloruration se déclenche à la température de fusion de chlorures. Mais des phénomènes nouveaux interviennent en raison de la volatilité des chlorures.

MERCURE

Le métal, préalablement purifié par distillation dans le vide, est introduit dans le tube laboratoire par l'intermédiaire d'une nouvelle distillation utilisant un ajutage latéral (fig. 11), avec ampoule de charge et ampoule de condensation. De là, le mercure très pur passe facilement dans la boule à réaction, sans avoir été au contact de l'air. L'ajutage latéral est ensuite séparé au chalumeau.

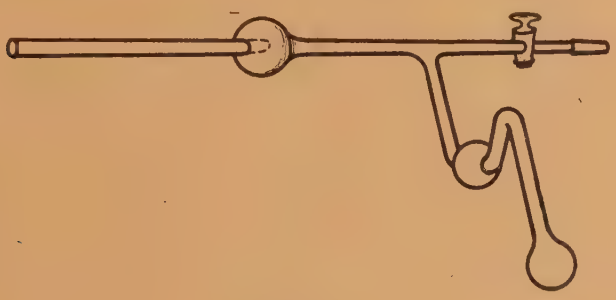


Fig. 11.

La courbe de chloruration par le chlore pur a une allure différente de celle obtenue avec les métaux examinés précédemment. La pression diminue tout d'abord rapidement, puis plus lentement.

La chute initiale de la pression se fait en deux temps comme pour le cuivre. Le premier temps commence au voisinage de 210° et semble dû ici encore à une rupture localisée de la couche protectrice, par suite de l'existence de « points » plus fusibles. Le second temps, plus ou moins net suivant l'expérience,

correspond à une température sensiblement fixe, allant de 260° à 270° environ. Il correspond à la fusion du chlorure bivalent Cl^2Hg (F = 277°, d'après Biltz) (13), plus ou moins mélangé de chlorure monovalent.

Après la période initiale, la chute de pression est très régulière. Cette seconde période se prolonge plus longtemps que la première. Puis, la variation se ralentit encore peu à peu, prenant l'allure ordinaire retrouvée pour chaque métal, vers la fin de l'absorption du chlore.

La seconde période correspond à une diminution sensiblement régulière de la pression. Ainsi, le coefficient angulaire de la tangente à la courbe a pour valeurs absolues 0,44 — 0,46 — 0,42, les nombres extrêmes correspondant à une variation de temps de 25 minutes et à une chute de 100 mm. Hg (pression initiale 520). Il est de 0,85 au moment de la chute la plus rapide de la première période.

La figure 12 donne une courbe des pressions, typique pour le mercure.

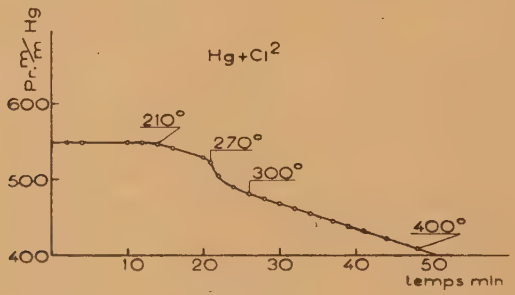


Fig. 12.

La chloruration du mercure nous est apparue curieuse à la suite de diverses observations s'ajoutant à l'allure nouvelle de la courbe des pressions :

l'ébullition du mercure passe inaperçue ; on pouvait s'attendre à une accentuation brutale de la baisse de pression en raison d'une combinaison violente entre la vapeur de mercure et le chlore (pour l'expérience traduite par la figure 12 l'ébullition du mercure se fait à 330°).

la baisse de la pression continue régulièrement sans en subir aucune influence si la température de la boule à réaction est élevée fortement ; elle a été poussée jusqu'au voisinage de 600°.

Après l'expérience, le tube laboratoire ramené à la température ambiante montre, en s'éloignant de la boule à réaction, des gouttelettes de mercure de grosseur variable, puis une couche de chlorure ; parfois le mercure est mêlé au chlorure sur une certaine longueur de l'enduit.

Ces faits imprévus nous ont incité à examiner plus attentivement les phénomènes. Pour y arriver, le tube laboratoire a été chauffé électriquement par un enroulement bobiné sur un tube de pyrex, de même axe, ne comportant pas de calorifuge. On voit donc facilement, en s'aidant d'une loupe au besoin, ce qui se passe dans le tube laboratoire. Voici les observations qui ont été faites ainsi.

Dès l'arrivée du chlore, à la température ordinaire, le mercure se recouvre d'une pellicule d'un gris-bleuté qui s'affermit lentement. Au moment où la pression commence à baisser (température 210° environ), la pellicule subsiste sans modification apparente, mais des cristaux apparaissent sur toute sa surface en se développant spécialement sur le pourtour du globule métallique se collant au verre. Ces cristaux s'identifient avec le chlorure bivalent Cl^2Hg.

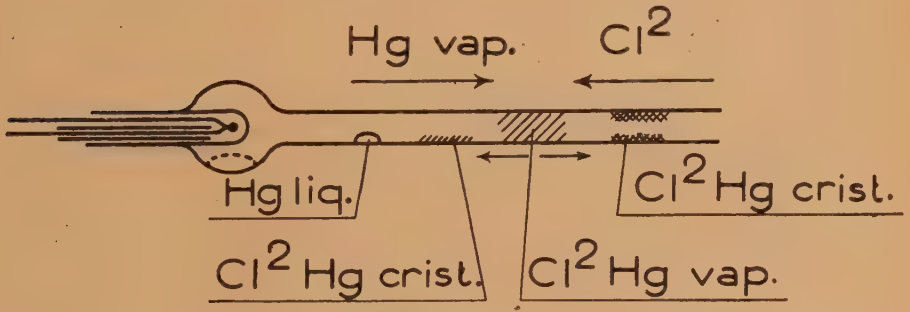


Fig. 13.

La température continuant à croître, les cristaux commencent presque aussitôt à se sublimer, un dépôt blanc apparaît sur le tube à la sortie du four, puis la baisse de la pression s'accentue. A ce moment, les cristaux fondent et le globule s'affaisse en cratère, la pellicule forme des plis et prend un aspect gris-noir, tout en restant solide ; la température correspond alors au second temps de la baisse rapide de la pression : 270°.

Vers 300°, des cristaux transparents, bien formés, appa-

raissent fixés au tube laboratoire au-delà de la boule à réaction, mais dans la zone chauffée. Ces cristaux, très différents des précédents, s'identifient avec le chlorure monovalent ClHg.

A température plus élevée, 320° — 340°, pour une pression de 500° mm. Hg, le métal est dégarni de toute carapace et apparaît très brillant. Il distille, peu à peu, arrivant à sa température d'ébullition, et se condense partiellement parmi les cristaux de chlorure ClHg en restant très brillant (fig. 13).

Le tube laboratoire n'apparaît pas bouché à aucun moment par les cristaux de l'un ou l'autre des deux chlorures.

Cependant, le chlore, évidemment, n'est plus au contact du mercure dans toute la région du tube laboratoire jusqu'à la zone de condensation du métal.

Il nous semble donc nécessaire qu'un véritable *tampon* de chlorures sous forme de vapeurs sépare le chlore et le mercure liquide. Les vapeurs de chlorure se condensent graduellement, mais la vapeur de mercure arrivant au contact du chlore, le tampon se renouvelle.

On comprend ainsi tous les phénomènes observés. L'absorption est déterminée par la lenteur relative de la diffusion du chlore et de la vapeur de mercure à travers ce tampon. La régularité remarquable de l'absorption du chlore, entre autres, est expliquée. Tout se passe comme si la totalité du chlore venant au-devant de la vapeur de mercure dans le tampon était fixée par elle (fig. 13).

Le tampon nous paraît comme formé successivement de chlorure monovalent et de chlorure bivalent — ce dernier domine — en allant du mercure vers le chlore, soit de la zone chaude vers la zone froide.

Remarques. — 1° Par suite de la formation d'un tampon gazeux de chlorures, une nouvelle variable intervient qui perturbe l'absorption du chlore par le mercure : la diffusion du chlore à travers le tampon. Dès lors, la méthode ne permet plus de déterminer la vitesse de la chloruration, qui est abaissée. Il en sera ainsi chaque fois que la chloruration donnera un corps volatil à tension de vapeur suffisante.

2° Les deux chlorures de mercure diffèrent beaucoup par leur tension de vapeur et par leur densité de vapeur. Le chlorure bivalent est le plus volatil et le plus dense. Ainsi, à 285°, température du tampon, le chlorure bivalent a une tension de

vapeur de 500 mm Hg contre 45 mm Hg pour le chlorure monovalent, et 190 mm. Hg pour le mercure. Les densités sont respectivement 0,6 et 8,1 (Rieth) ([14]), (Gucker et Munch) ([15]). La température du tampon correspond sensiblement à l'ébullition du chlorure Cl^2Hg sous la pression qui règne dans l'appareil ; le corps ne se condense pas.

Le chlorure bivalent domine donc dans le tampon gazeux. De fait, le chlorure monovalent se condense en petite quantité du côté chaud du tampon.

3° D'après un travail important récent, le chlorure monovalent est dissocié en mercure et chlorure bivalent dès 250°. Les mesures sont basées sur l'absorption de la lumière par la vapeur de mercure pour 2537 Å sous basse pression ; pratiquement, les expériences sont faites sous une pression inférieure à 6 mm. Hg. La décomposition est importante. Elle se fait sans variation de volume, avec un grand dégagement de chaleur :

$$2\ ClHg \rightleftarrows Hg + Cl^2Hg + 40.000\ cal.$$

La densité ne permet donc pas de la suivre, mais elle montre que le chlorure monovalent a la formule simple. (Gucker et Munch) ([15]). Ce chlorure, qui apparaît dans nos expériences en petite quantité relativement au chlorure bivalent, est formé semble-t-il, par la réaction inverse dans la zone chaude.

La même réaction est possible en système condensé, mais elle est alors endothermique dans le sens direct. On comprend ainsi la modification de la pellicule protectrice qui reste solide par suite de la formation du chlorure monovalent, malgré la fusion du chlorure bivalent, que nous avons signalé plus haut (p. 26). Rappelons que le chlorure Cl^2Hg est réduit dès la température ordinaire par le mercure en présence d'eau (Codex 1884).

ZINC

Les phénomènes observés sont analogues à ceux présentés par le mercure. Ici encore, la formation d'un tampon de chlorure vapeur isole le métal liquide du chlore, quand la tension de vapeur du métal et du chlorure sont devenues suffisantes. La chloruration, qui est alors limitée à la phase vapeur, se ralentit en prenant une allure uniforme. Le métal distille et va se condenser très pur en deçà du tampon.

Ce beau phénomène se produit ici à température beaucoup plus élevée que pour le mercure : vers 650°, en raison de la faible volatilité du zinc. Cette température correspond à l'ébullition du chlorure de zinc sous la pression de 220 mm. Hg atteinte à ce moment dans l'appareil.

Deux différences sont à noter : la couche protectrice solide disparaît à la fusion du chlorure Cl^2Zn (290°) sans avoir subi antérieurement de modification, ce qui est normal s'il n'existe qu'un chlorure (analogie avec le plomb et l'argent) ; la fixation du chlore s'accélère ensuite à 420°, température de fusion du zinc, qui est mis en évidence par la courbe.

Il semble bien que la vapeur du chlorure, qui est dense ($d = 4,5$), recouvre tout d'abord le métal d'une nappe qui s'éloigne progressivement vers le tube de liaison avec le manomètre, où elle forme le tampon. En effet, le zinc fondu apparaît très brillant vers 460° à l'échauffement ; au refroidissement, il se recouvre d'une sorte de rosée de chlorure. La chloruration se fait peut-être en phase vapeur dès cette température, malgré la tension de vapeur encore faible du chlorure et du métal, qui sont respectivement 2 mm 7 et 1 mm Hg.

La présence d'humidité en petite quantité ne modifie pas la rapidité de la chloruration.

La présence d'oxygène (1 /30) régularise la fixation du chlore et atténue les points anguleux de la courbe, surtout celui qui marque la fusion du métal.

CHAPITRE III

La chloruration ne se déclenche plus à la fusion d'un chlorure ou d'un mélange de chlorures, mais d'un « eutectique » de chlorure et de métal.

CADMIUM

La fixation du chlore se déclenche à une température voisine de 525° ; les nombres extrêmes fournis par quatre expériences sont 518° et 530°. Ce nombre est beaucoup plus bas que celui qui correspond à la fusion du chlorure Cl^2Cd : 568° (Aten) ([16]).

On sait que le cadmium donne avec le chlorure Cl^2Cd un « eutectique » fondant à 530°, (Aten) ([16]), cette température cadre avec celle pour laquelle nous avons observé la chloruration.

Cependant, le métal reste recouvert d'une pellicule qui ne fond qu'au voisinage de 568°. De plus, il montre de place en place, des poussées de petits cristaux qui fondent eux aussi à 568°.

Il est donc montré que la couche protectrice est du chlorure Cl^2Cd avec formation locale de « l'eutectique » Cd-Cl^2Cd. La tension de vapeur du cadmium est déjà grande (26 mm. Hg) à la fusion de cet « eutectique ». De fait, la chute de pression est brutale, et dépasse largement celle qui est observée avec le zinc.

Ce fait peut paraître curieux, le cadmium étant considéré en général comme moins actif que le zinc. En réalité, il ne doit pas surprendre si l'on remarque que le cadmium est beaucoup plus volatil que le chlorure Cl^2Cd, dont la tension de vapeur est inférieure à 1 mm Hg à 530°, alors que le zinc est moins volatil que son chlorure. La vapeur de chlorure de cadmium est trop diluée pour former un tampon. Mais à température beaucoup plus élevée, un tel tampon se produit, localement tout au moins, et on peut observer la distillation du cadmium

qui se dissout dans son chlorure en donnant une coloration rouge. Ce phénomène apparaît vers 680°.

Le cadmium est un des métaux qui se dissout le plus facilement dans son chlorure. La solubilité atteint une valeur importante : pour « l'eutectique » fondant à 530°, 12,5 mol. g. p. 100 de métal. Le phénomène est beaucoup plus important que pour le plomb. Peut-être est-ce là la cause de la chloruration rapide à travers la couche de chlorure fondu.

Remarque. — D'après les nombres relevés dans un recueil de constantes*, l'analyse thermique dans le système Cd-Cl^2Cd montre que les températures de fusion des mixtes se relève très rapidement quand la teneur en cadmium dépasse celle de « l'eutectique » fondant à 530°. Le mixte limite étudié renferme 16,2 mol. g. p. 100 de cadmium, sa température de fusion s'est élevée à 633°. Ces températures sont notablement plus élevées que celle de fusion du métal (320°). Si aucune erreur ne s'est glissée dans la transcription, il est nécessaire qu'un composé autre que le chlorure Cl^2Cd intervienne. Cependant on indique que le chlorure ClCd ne se forme pas. Peut-être y a-t-il une lacune de miscibilité à l'état liquide et les températures supérieures à 530° correspondent-elles à l'une des branches de la courbe de miscibilité réciproque et non pas au liquidus. Nous n'avons pas pu nous procurer le mémoire correspondant. (Aten) ([I6]).

BISMUTH

La fixation du chlore se déclenche à 190° et se fait brutalement. Il lui correspond une courbe de chloruration présentant une partie plongeante, comme pour le cadmium (fig. 14). Mais la chute de la pression n'est que de courte durée. Une très légère remontée de la pression succède à la chute initiale à partir de 330° environ, imputable à la dilatation thermique, puis un palier très légèrement incliné vers les pressions décroissantes est atteint. Le chauffage a été poussé jusqu'à 680°.

La chloruration est donc pratiquement arrêtée de 330° à 680° au moins. Le bismuth est le seul métal parmi ceux que nous avons examinés qui se comporte ainsi. La courbe de variation de pression a donc une allure particulière.

(*) Tables Annuelles de Marie. 1, 305, 1910.

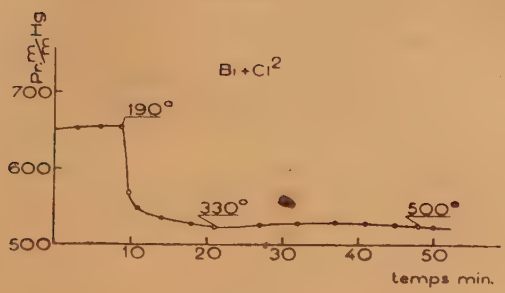


Fig. 14.

La température à laquelle la chloruration se déclenche coïncide avec celle qui a été indiquée pour la fusion d'un eutectique renfermant 14 g. p. 100 de bismuth (Marino et Beccarelli) ([17]), (Eggink) ([18]).

Une expérience utilisant pour le chauffage un système transparent montre la succession des phénomènes suivants : fusion de la couche protectrice à 190°, avec production d'un liquide noir brillant — formation d'une nouvelle croûte gris-noir à 275°, température voisine du point de fusion du bismuth — fusion de cette croûte vers 330° — apparition d'un dépôt blanc dans les parties plus froides à partir de 380° environ — disparition progressive du liquide noir recouvrant le bismuth fondu, puis apparition de la surface métallique à peine terne ; cette surface devient ensuite brillante. La croûte gris-noir nous paraît due à une réaction entre le bismuth liquide et son chlorure trivalent Cl^3Bi donnant un produit solide jusqu'à 330°. Cette température coïncide pratiquement avec celle indiquée pour la fusion avec formation de deux couches liquides d'un chlorure monovalent ClBi (Eggink) ([18]). L'existence de ce composé a été contestée (Marino et Beccarelli) ([17]).

Le phénomène du tampon de chlorure vapeur, rencontré déjà pour le mercure, le zinc, le cadmium, se retrouve ici. Mais dans le cas du bismuth, ce tampon apparaît comme pratiquement imperméable au chlore. Le fait n'est pas surprenant, étant donnée la valeur élevée de la densité du chlorure Cl^3Bi vapeur (11,35), qui dépasse de beaucoup celle des chlorures rencontrés précédemment. De plus, le bismuth restant toujours très peu volatil dans le domaine de température exploré — sa tension de vapeur n'est que de 10^{-2} mm. Hg à 620° — il ne diffuse pas dans le tampon contrairement aux trois métaux précédents.

CHAPITRE IV

Le chlorure du métal est volatil à la température de la chloruration. Il en résulte que l'action protectrice du tampon de chlorure vapeur se fait sentir à température plus basse que pour les métaux précédents. Mais au refroidissement un phénomène nouveau se présente, important surtout pour l'aluminium : reprise fortement accentuée de la chloruration.

ALUMINIUM

Suivant la manière dont le métal est approprié, la température à laquelle la chloruration commence est très différente.

Métal fondu dans le vide : cinq expériences utilisant chaque fois un échantillon différent ont été faites. L'attaque par le chlore pur se déclenche sensiblement à la même température ; les nombres extrêmes observés sont 95° et 115°.

La pression du chlore subit une baisse initiale rapide de courte durée (fig. 15), puis elle diminue lentement et cela linéairement à partir de 160° environ, jusqu'à la température extrême atteinte pour l'expérience, soit 580° pour la plus élevée.

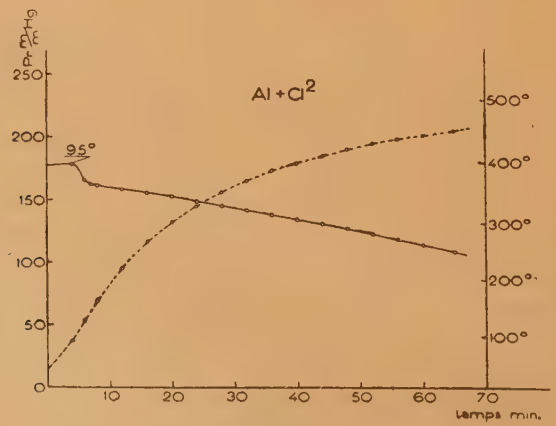


Fig. 15.

Le métal qui est initialement très brillant a toujours noirci au contact du chlore. Le chlorure Cl^3Al se dépose en cristaux plats à contours hexagonaux, dans la boule même à réaction si la température est restée inférieure à 160°.

Lors du refroidissement, la baisse de la pression continue linéairement tout d'abord, puis elle s'accentue fortement au voisinage de 160° (fig. 16) et varie suivant une courbe pour cesser vers 100°. On retrouve donc les mêmes phénomènes que lors de l'échauffement.

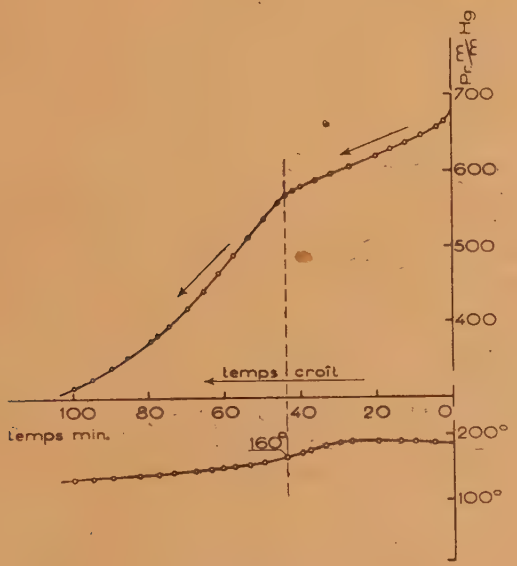


Fig. 16.

Il semble donc que l'aluminium utilisé ne se chlorure pas au-dessous de 100° par suite d'une couche protectrice de chlorure Cl^3Al dont la volatilité est trop faible pour l'éliminer.

Le tampon de chlorure Cl^3Al vapeur agit efficacement, pour ralentir la chloruration de l'aluminium, au-dessus de 160°. A cette température, la tension de vapeur du chlorure Cl^3Al devient égale à la pression du chlore dans l'appareil. La courbe de chloruration est tout à fait caractéristique de ce fait, aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement — elle est rectiligne au-dessus de 160° et courbe au-dessous (fig. 16).

Nous avons fait des observations qui s'accordent avec l'influence du tampon pour ralentir la diffusion du chlore vers le métal.

La boule à réaction est reliée au manomètre par un tube de diamètre variable d'une expérience à une autre. On constate que la pente de la courbe linéaire d'absorption est en rapport constant avec le carré du diamètre intérieur (d) du tube.

tgα	d mm.	tgα /d^2
0,20	4,1	0,119
0,22	4,2	0,125
0,24	4,4	0,125
0,26	4,7	0,118
0,32	4,9	0,133

La pente de la courbe d'absorbtion, qui traduit la facilité de la chloruration quand le tampon exerce son effet, est donc sensiblement proportionnelle à la section du tampon. C'est dire qu'il s'agit bien d'un phénomène de diffusion, la diffusion étant, en effet, proportionnelle à la section du tube.

L'existence d'un chlorure inférieur à Cl^3Al, gris-brun, envisagé tout d'abord par C. Friedel et L. Roux ([19]), est contestée. Il s'agirait d'un oxychlorure mélangé à un siliciure (F. Nilson et I. Petterson) ([20]). Notons cependant que la présence d'oxygène même par traces, nous paraît des plus improbables dans nos expériences.

Remarques. — 1° Si l'aluminium n'a pas été fondu dans le vide, mais seulement décapé par une solution de soude à 50 p. 100 à chaud, puis lavé à l'acide chlorhydrique dilué et séché à l'alcool et à l'éther, l'attaque ne se déclenche qu'à température plus élevée : de 305° à 355°, suivant que le décapage a été plus poussé.

2° Une expérience a été faite utilisant du chlore mélangé à 5 p. 100 d'oxygène. La courbe de variation de la pression est analogue à celle que donne le chlore pur si l'on néglige la

période initiale qui est moins accentuée, elle présente encore une longue partie rectiligne marquant l'influence d'un tampon de chlorure vapeur. La température à laquelle la pression commence à diminuer est légèrement élevée : 140° au lieu de 105° en moyenne. En présence de chlore, l'oxygène ne paraît plus former de couche protectrice comme avec le métal décapé qui a vu l'air. Cependant, la période initiale qui précède la variation rectiligne de la pression, se prolonge jusque vers 420°.

FER

Le métal utilisé est du fil de clavecin servant à l'étalonnage en manganimétrie. Il est chauffé à 600° dans le tube laboratoire même traversé par un courant d'hydrogène, afin d'éliminer le film d'oxyde qui peut le recouvrir. Après refroidissement, l'hydrogène est remplacé par du chlore, ce qui évite tout contact ultérieur du métal propre et de l'air.

La pression du chlore commence à baisser vers 218°. La chute est tout d'abord relativement rapide, puis elle se fait linéairement à partir de 310° environ. Nous l'avons suivie jusqu'au voisinage de 600°.

Le coefficient angulaire de la droite correspondante est voisin de 0,13 en valeur absolue pour un tube de diamètre intérieur 4 mm., que le chauffage soit rapide (8° par minute) ou lent (3° par minute). Ces faits montrent que le chlorure Cl^3Fe vapeur forme un tampon qui ralentit et régularise la chloruration du métal. Mais l'effet est plus marqué que pour l'aluminium : (là le coefficient angulaire de la droite relative au tampon est plus grand pour un tube de même diamètre : 0,20, ce qui s'accorde avec la densité de vapeur plus élevée du chlorure $(Cl^3Fe)^2$: $d = 11,1$ à 440° au lieu de 9,3 pour $(Cl^3Al)^2$ (Deville et Troost) ([21]).

L'attaque se déclenche à la température pour laquelle le chlorure de fer III commence à avoir une tension de vapeur suffisante pour le volatiliser ; la tension est de 4 mm. Hg à 216° d'après Maier ([22]).

Au refroidissement, la chloruration s'arrête vers la même température pour la raison inverse. Les tronçons résiduels de fils métalliques apparaissent alors recouverts de fins cristaux du chlorure. Au préalable, la chloruration s'était accentuée à 306°.

Si l'échauffement est suffisamment lent, la courbe de chloruration montre une cassure avant qu'elle devienne linéaire sous l'influence du tampon, manifestant un ralentissement accentué — voire même un arrêt — de l'absorption du chlore. La température correspondante est voisine de celle du point triple chlorure de fer III solide-liquide-vapeur : 306°. Vers cette température, la tension de vapeur du chlorure de fer III atteint la pression du chlore dans l'appareil (520 mm Hg), ce qui est la condition d'efficacité du tampon.

Remarque. — On sait que le chlorure de fer III présente une dissociation avec formation de chlorure II et de chlore et un dédoublement moléculaire avec formation de molécules simples. Dans le domaine de température exploré, la réaction de dissociation ne peut pas intervenir, étant donné que la tension de vapeur de chlore expérimentale est bien supérieure à la tension partielle du chlore résultante. La réaction de dédoublement moléculaire n'intervient qu'au-delà de la température limite de la zone la plus chaude du tube laboratoire.

MOLYBDÈNE

Le métal est en fil de diamètre 1 mm. Il titre au moins 99,95 p. 100. Deux chlorurations ont été faites ne différant que par le traitement préalable du métal : décapage par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique concentré (d = 1,19), à l'ébullition. Les deux courbes sont analogues. Seule la température à laquelle l'attaque se déclenche est différente : 395° et 430° respectivement, ce qui est normal d'après l'inégale efficacité du décapage.

Le chlorure pentavalent Cl^5Mo, qui est le produit de la chloruration, fond à 197° et le liquide a une tension de vapeur de 1 atmosphère à 245° (E. Lous) (1). S'il existe une couche protectrice, elle ne peut pas être formée par ce corps. Le fil apparaît jaune brun après l'expérience, l'eau ne fait pas disparaître cet enduit qui blanchit seulement. Ces caractères font penser au chlorure bivalent Cl^2Mo.

La courbe d'absorption est linéaire si l'on fait abstraction d'une courte partie initiale. Ici encore, la chloruration est freinée par la formation d'un tampon de chlorure vapeur.

Remarque. — Les expériences ont été poursuivies jusqu'à 540°. A ce moment, l'atmosphère dans la boule à réaction est franchement verte. Au refroidissement, la coloration se modifie et finit par devenir rouge-brune. Ce phénomène met en évidence une dissociation réversible des vapeurs de chlorure pentavalent.

Notons qu'une étude importante sur la chloruration du molybdène à l'aide de l'oxychlorure de carbone a été faite dans les dernières années par Lindner ([23]).

ADDENDA

Nous rassemblons ici trois métaux : tungstène, nickel et or, qui ne se chlorurent pratiquement pas dans nos conditions d'expérience, dont la température limite est 700°. Aucun d'eux ne nous a permis de tracer une courbe d'absorption du chlore : le phénomène était très lent.

Ainsi avec le tungstène en fil de diamètre 0 mm. 7, décapé préalablement par une solution bouillante de soude à 50 p. 100, la pression du chlore ne diminue que de 0 mm. 5 par minute et à 700° seulement. Après l'expérience, de beaux cristaux bleu d'acier brillants du chlorure hexavalent Cl^6Tu se trouvent dans le tube laboratoire. Si le chlore contient une trace d'oxygène, on y trouve aussi des cristaux très allongés rouge orangé de l'oxytétrachlorure $TuOCl^4$.

Avec le nickel en fil de diamètre 1 mm., décapé par l'acide chlorhydrique 1:1 à l'ébullition, l'attaque est du même ordre que pour le tungstène, à 700°. Le chlorure Cl^2Ni s'est sublimé en fines paillettes d'une dorure très pâle.

Avec l'or en tôle mince d'épaisseur 0 mm. 1 environ, décapé à l'eau régale bouillante, la variation de pression à l'échauffement jusqu'à 600°, ne traduit que la dilatation du gaz. Au refroidissement, la droite des pressions est parcourue en sens inverse. Cependant, une très légère attaque s'est produite. En effet, le métal qui est brillant à 600°, est recouvert d'un film de cristaux rouge-rubis très fins de chlorure trivalent Cl^3Au. Ce sel n'apparait pas à température élevée en raison de sa dissociation qui est totale ; la tension de dissociation est de 760 mm. Hg à 249° (Petit) ([24]).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail est une étude sur la chloruration directe de quatorze métaux par le chlore pur.

Les métaux sont sous forme compacte : fils, lames ou globules. Les échantillons aussi purs que possible, subissent toujours une « préparation » préalable destinée à mettre leur surface à nu. Quand la chose est possible, le métal est « décapé » par fusion ou distillation sous vide. Le métal (0,5 à 3 g.), est chauffé depuis la température ordinaire jusqu'à 500 à 700° dans le chlore dont la pression initiale est de 150 à 700 mm. Hg.

On suit, à l'aide d'un manomètre à mercure la variation de la pression. La courbe pression-temps est utilisée d'une manière symétrique pour analyser le phénomène.

Elle met toujours en évidence le début de l'attaque effective et donne souvent des indications sur l'évolution de la chloruration qui se ralentit, ou s'accélère au contraire, suivant les cas, s'arrête même parfois, puis reprend.

I

a) **Plomb.** — La chloruration se fait toujours pratiquement à la température de fusion du chlorure usuel Cl^2Pb (500°). L'humidité accélère fortement la chloruration. En présence d'oxygène, le chlore a une action sélective jusqu'à 570°, puis les deux gaz agissent simultanément. La courbe de diminution de la pression totale en fonction du temps présente deux points anguleux des plus nets qui correspondent respectivement à ces deux phénomènes.

La courbe log P = f (temps), est formée de trois tronçons rectilignes dont les deux intersections successives précisent encore la succession de ces mêmes phénomènes.

Au-dessous de 570°, l'oxygène se comporte donc comme un gaz inerte dont le seul rôle est de diluer le chlore et de ralentir son action.

Argent. — Les phénomènes sont analogues à ceux observés pour le plomb : formation d'une couche protectrice de chlorure normal ClAg et véritable attaque à la température de fusion de ce corps : 455°.

b) **Cuivre.** — La chloruration commence bien au-dessous de la température de fusion de chacun des deux chlorures ClCu, et Cl^2Cu : 100° au moins au-dessous de la plus basse, soit à 320° environ.

La couche protectrice est formée d'un mélange des deux chlorures de composition sensiblement fixe.

L'oxygène est fixé en même temps que le chlore.

Thallium. — Il fixe très rapidement le chlore pur dès 210°, alors que le chlorure ClTl fond à 427° et se comporte ainsi d'une manière analogue au cuivre.

II

Mercure. — La volatilité des chlorures et leur densité de vapeur élevée, entraîne la formation d'un tampon gazeux qui isole le métal liquide du chlore.

Le phénomène est d'autant plus net que la tension de vapeur du métal est plus grande. On observe alors une distillation du métal suivie d'une condensation dans un état de grande pureté. L'existence du tampon ralentit la fixation du chlore qui est limitée à la phase vapeur. La courbe de diminution de pression devient alors sensiblement rectiligne. La chloruration du mercure se déclenche à 210° et s'accentue à 275°, température de fusion du chlorure bivalent. Le tampon est formé à partir de 280°.

Zinc. — Le phénomène du tampon n'intervient efficacement qu'à température beaucoup plus élevée : 500° au moins et le métal ne distille que vers 650°.

L'attaque se déclenche à 290° (fusion du chlorure Cl^2Zn). Elle s'accélère à la température de fusion du zinc, qui est mise en évidence par la courbe des pressions.

III

Cadmium. — La chloruration se déclenche à la fusion d'un « eutectique » de chlorure Cl^2Cd et de métal : 530°. Elle est alors rapide.

Le cadmium apparaît ici plus actif que le zinc, alors que communément c'est l'inverse qui est admis. Cette anomalie s'explique par une solubilité relativement élevée du métal dans le chlorure liquide. Elle est liée aussi à la grande volatilité du métal et à la faible volatilité du chlorure, contrairement au cas du zinc.

Bismuth. — Comme pour le cadmium, la chloruration se déclenche à la fusion d'un eutectique de chlorure et de métal. Mais ici, la température est beaucoup plus basse : 190°. De plus, la chute de pression, d'abord très brutale, ne se prolonge pas au-delà de 330°. La chloruration est stoppée ensuite à partir de 450° par un tampon de chlorure Cl^3Bi vapeur, pratiquement imperméable au chlore.

IV

Aluminium. — Sa chloruration est caractérisée par deux particularités : modération précoce dès 260° — due à un tampon très efficace de chlorure vapeur — conservée jusqu'au-delà de 550° ; reprise de l'absorption du chlore au refroidissement à partir de 160°. L'attaque commence à 105° avec le métal fondu sous vide, entre 305° et 355° avec le métal décapé qui a vu l'air. L'efficacité du tampon dépend du diamètre intérieur du tube : la pente de la droite d'absorption est proportionnelle à la section. Il s'agit donc d'un phénomène de diffusion du chlore à travers le tampon du chlorure Cl^3Al vapeur.

Fer. — Il présente deux régimes de chloruration, comme l'aluminium : de 218° à 306°, absorption rapide du chlore ; au-delà de 306°, absorption linéaire du chlore très ralentie.

Là encore, au refroidissement reprise de la chloruration, puis arrêt. Ici, les températures sont respectivement 306° et 218°.

Molybdène. — Sous forme de fils très propres, il est chloruré à partir de 395°. La chloruration est ralentie par un tampon de chlorure pentavalent vapeur.

Le tungstène et le nickel ne se chlorurent pratiquement pas jusqu'à 700°, température limite de nos expériences.

L'or se chlorure très faiblement au cours du refroidissement.

Au total, ce travail précise les conditions de chloruration directe de quatorze métaux jusqu'à 600° ou 700° pour une pression initiale du chlore de 150 à 700 mm. Hg. Le début de la chloruration effective est déterminé pour onze d'entre eux. Il met en évidence diverses phases dans la chloruration et établit une dépendance toute spéciale entre l'allure de la chloruration et certaines propriétés physiques (température de fusion-tension de vapeur-densité de vapeur) des chlorures formés.

Cette dépendance va nous permettre de prévoir le comportement d'autres métaux à la chloruration lorsque nous connaissons ces propriétés physiques.

Un très curieux phénomène apparaît avec le dispositif adopté, quand le chlorure formé est suffisamment volatil : un tampon de chlorure vapeur se forme alors qui ralentit la chloruration : le chlore doit diffuser à travers ce tampon pour venir au contact du métal. Il est possible ainsi d'observer la distillation du mercure très propre, et celle du zinc séparés du chlore par une paroi de chlorure vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

Les périodiques sont indiqués par les abréviations utilisées dans le Traité de Chimie Minérale de Paul PASCAL (tome-page-année).

(1) E. LOUS : Th. Doc. Univ. Mention Sciences Strasbourg 1943, p. 17, 35.
(2) LORENZ et FOX : *Z. anorg. Chem.*, **63**, 117, 1908.
(3) KORRENG : *N. Jb. Min. Beil.*, **37**, 83, 1914.
(4) GUERTLER et PIRANI : *Z. Metallkunde*, **11**, 1, 1919.
(5) TARASENKOV et SKULKOVA : *J. Gen. Chem.* (U.R.S.S.), **7**, 1721, 1937.
(6) W. EITEL et B. LANGE : *Z. anorg. Chem.*, **171**, 168, 1928.
(7) H. von WARTEMBERG : *Z. anorg. Chem.*, **241**, 381, 1939.
(8) W. SPRING : *Ber.*, **18**, 344, 1885.
(9) PÉLABON et LAUDE : *Bull. Soc. Chim.* [4], **45**, 488, 1929.
(10) CARNALLEY : *J. Chem. Soc.*, **37**, 125, 1880.
(11) SANDONNINI : *Atti. Inst. Venet.*, **71**, II, 556.
(12) VOLMER : *Physik. Z.*, **30**, 590, 1929.
(13) BILTZ : *Z. anorg. Chem.*, **121**, 257, 1922.
(14) RIETH : *Ber.* : **3**, 666, 1870.
(15) F.-T. GUCKER et R.-H. MUNCH : *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1275, 1937.
(16) A.-H. ATEN : *Z. Phys. Chem.* **73**, 579, 1910.
(17) MARINO et BECCARELLI : *Atti. Acad. Lincei* [5], **24**, II, 625-1915 ; [5], **25**, 1, 105, 171, 221, 326, 1916.
(18) EGGINK : *Z. phys. Chem.*, **64**, 449, 1908.
(19) C. FRIEDEL et C. ROUX : *C.R.*, **100**, 1911, 1885.
(20) L.-F. NILSON et O. PETTERSSON : *Z. phys. Chem.*, **2**, 657, 1887.
(21) H.-S.-C. DEVILLE et TROOST : *C.R.* **45**, 812, 1857.
(22) C.-G. MAYER : *Techn. Paper U.S. Bur. Mines* 360.
(23) K. LINDNER : *Z. anorg. Chem.*, **130**, 209, 1923.
(24) PETIT : *Bull. Soc. Chim.* [4], **37**, 615, 1925.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 5

Généralités 7

CHAPITRE Ier

Le métal est attaqué à la température de fusion d'un chlorure ou d'un mélange de chlorures.

PREMIÈRE PARTIE

Plomb 11

Argent 21

DEUXIÈME PARTIE

Cuivre 22

Thallium 24

CHAPITRE II

Le métal est attaqué à la température de fusion de chlorures, mais un tampon de chlorure vapeur intervient à température plus élevée.

Mercure 25

Zinc 29

CHAPITRE III

Le métal est attaqué à la température de fusion d'un mélange eutectique de chlorure et de métal.

Cadmium 31

Bismuth 32

CHAPITRE IV

Le métal est volatil à la température d'attaque.

Aluminium 34

Fer 37

Molybdène 38

ADDENDA 40

Résumé et conclusions 41

Bibliographie 45

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Clermont-Ferrand, le 20 mars 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Clermont-Ferrand, le 26 mars 1943.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

A. TERRACHER.